

• FR2643088A) A coating suitable for ceramic oxides in fibres or in bulk is claimed in which the coating is a polyvalent metallic compound such as titanium oxide. The method claimed produces the 0.1 to 1.0 micron coating by reactive CVD in H₂ with the metal halide in the vapour phase at greater than 500 deg.C. The metal halide is chosen from transition metals and semiconductors; the substrate is one of silica, alumina, mullite, magnesia, zirconia or yttria, and can be mono or multi filament, a mesh or in bulk. The coating claimed consists of two layers; the outer layer of e.g. TiO_x where x is between 0.35 and 0.5, and the inner layer of a complex phase consisting of, for example, in the case of mullite, Ti, Al, Si, and oxygen. The substrate as filament is moved through the reactor at constant speed preferably in an atmosphere of HCl and Ar with the metal chloride, to produce an even blackish deposit.

Advantage - The fibre characteristics of tensile strength and brittleness are retained after coating. The deposit is adherent, continuous, and homogeneous; the reaction conditions can be altered to give slightly different products with good control. It is chemically compatible with many metals and matrices and is especially useful for coating Al₂O₃ fibres to reinforce Al, avoiding the non-wetting behaviour of Al₂O₃ and the peeling of SiO₂. Magnesium-containing alloys can now be reinforced with the coated fibres as the reactivity of the alloy with the fibre is eliminated. The fibres have the same Young's modulus before and after treatment. The breaking stress of the coated fibres of 1750 MPa is only slightly below the value for untreated fibres of 2000 MPa.

Process for coating based on an element of metallic type of a substrate made of ceramic oxide and ceramic oxides thus coated**Publication number:** FR2643088 (A1)**Publication date:** 1990-08-17**Inventor(s):** BOUIX JEAN; HILLEL ROGER**Applicant(s):** CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]**Classification:****- International:** C04B41/45; C04B41/52; C04B41/81; C04B41/89; C04B41/45; C04B41/81; C04B41/89; (IPC1-7): C04B41/69; C23C16/30**- European:** C04B41/45B20R; C04B41/45P; C04B41/52; C04B41/81; C04B41/89**Application number:** FR19890002369 19890216**Priority number(s):** FR19890002369 19890216**Also published as:**

FR2643088 (B1)

Cited documents:

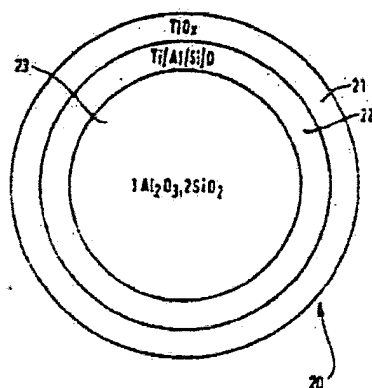
FR2576916 (A1)

FR2607840 (A1)

GB2106938 (A)

Abstract of FR 2643088 (A1)

Process for coating based on an element of metallic type which has a number of possible valencies of a substrate made of ceramic oxide in mono- or multifilament form or in bulk form using reactive CVD in a leakproof enclosure, characterised in that the said substrate is brought into contact with a reaction gas mixture comprising hydrogen and at least one halide of the said element of metallic type at a temperature of at least 500 DEG C, in order to give rise to the formation of a surface layer consisting of compounds whose elements originate partly from the substrate itself. Application: composite materials.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :

2 643 088

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national :

89 02369

(51) Int Cl⁵ : C 23 C 16/30; C 04 B 41/69.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 16 février 1989.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 33 du 17 août 1990.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : *CENTRE NATIONAL de la RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS), Etablissement public doté de la
responsabilité civile et de l'autonomie financière. — FR.*

(72) Inventeur(s) : Jean Bouix ; Roger Hillel.

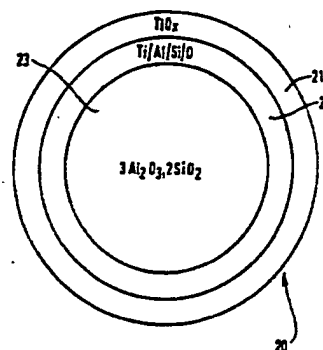
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Laurent.

(54) Procédé de revêtement à base d'un élément de type métallique d'un substrat en oxyde céramique et oxydes
céramiques ainsi revêtus.

(57) Procédé de revêtement à base d'un élément de type
métallique possédant plusieurs valences possibles d'un sub-
strat en oxyde céramique sous forme mono ou multifilamen-
taire ou sous forme massive par CVD réactive dans une
enceinte étanche caractérisé en ce que l'on met en contact
ledit substrat avec un mélange gazeux réactionnel comprenant
de l'hydrogène et au moins un halogénure dudit élément de
type métallique à une température au moins égale à 500 °C,
afin de provoquer la formation d'une couche superficielle cons-
tituée par des composés dont les éléments proviennent pour
partie du substrat lui-même.

Application : matériaux composites.



FR 2 643 088 - A1

PROCEDE DE REVETEMENT A BASE D'UN ELEMENT DE TYPE METAL-
LIQUE D'UN SUBSTRAT EN OXYDE CERAMIQUE ET OXYDES CERAMI-
QUES AINSI REVETUS.

5 La présente invention concerne un procédé perfec-
tionné permettant de revêtir un substrat en oxyde cérami-
que sous forme mono- ou multifilamentaire ou sous forme
massive par un composé à base d'un élément de type métal-
lique possédant plusieurs valences possibles. Elle con-
10 cerne également les produits obtenus par ce procédé.

Par "oxyde céramique", on entend tout matériau à
usage haute température qui contient de l'oxygène sous
forme combinée. On peut citer par exemple la mullite
15 $2\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ ou simplement l'alumine Al_2O_3 .

Il est connu d'utiliser des fibres d'alumine comme
renfort de matrice d'aluminium. On a pu montré que l'in-
corporation de ce type de fibres conduit à un matériau
20 composite dont les performances sont meilleures que cel-
les de l'aluminium non renforcé. On a par ailleurs noté
une augmentation significative de la résistance à la rup-
ture, du module d'élasticité, de la résistance à l'abra-
sion, et enfin de la tenue à température élevée.

25

Toutefois, le rôle de renfort est restreint, car il
est établi que l'alumine est mal mouillée par l'alumi-
nium, ce qui se traduit par une insuffisance de transfert
de charge entre les fibres d'alumine et la matrice d'alu-
30 minium, donc une faible adhérence physico-chimique.

On a alors proposé de pallier cet inconvénient, soit
en recouvrant la fibre d'alumine d'une fine pellicule de
silice, soit en introduisant une petite quantité de sili-
35 ce au gel servant à fabriquer la fibre, et en faisant

subir à la fibre un traitement thermique adéquat provoquant en particulier, la diffusion de la silice vers la surface de la fibre. Les effets de ce recouvrement de silice restent toutefois limités et ce pour deux raisons.

5 D'une part, l'aluminium finit par réduire la silice servant à assurer une meilleure adhésion entre la fibre et la matrice, et d'autre part, il n'est pas possible d'utiliser comme matrice les alliages d'aluminium les plus répandus au plan industriel, c'est-à-dire ceux contenant

10 du magnésium, car dans ce cas, ce métal même en faible quantité dans l'alliage, réagit sur la silice et l'alumine, entraînant une dégradation sensible de la fibre. De plus, des dégradations plus importantes sont prévisibles dans le cas de matrices de titane ou d'oxydes céramiques,

15 compte tenu de la grande réactivité de l'alumine vis-à-vis de ces composés.

L'invention pallie ces inconvénients. Elle vise un procédé de revêtement à base d'éléments de type métallique, et notamment de titane, non seulement des fibres

20 d'alumine mais de toutes autres fibres d'oxydes céramiques actuelles. On peut citer par exemple les silicoaluminates, en particulier la mullite, la zircone, la magnésie, et l'oxyde d'Yttrium. Comme déjà dit, ce procédé

25 peut être étendu à des structures bi- ou tridimensionnelles de formes diverses.

Il est à noter que l'invention se distingue doublement des procédés de métallisation au titane décrit dans

30 l'art antérieur. D'une part, ces procédés consistent à déposer du titane à partir d'une phase gazeuse ne réagissant pas avec la surface de substrat et d'autre part, ces procédés ne concernent que les substrats métalliques: aciers, fer et cuivre. De plus, on maîtrise mal la réaction

35 ainsi que les produits résultant de celle-ci.

Enfin, le rendement de cette réaction reste faible, même à 1600 K et sous une atmosphère (TEYSSANDIER F. Thèse d'Etat ès sciences, Grenoble, 1986; YEAN D.H. et RITTER D.R. Metall. Trans. 1974, 5, 2473-2474).

5

On a cherché à améliorer ce procédé en faisant subir une pré-réduction du tétrachlorure de titane par passage du mélange $TiCl_4/H_2$ sur des copeaux de titane (WAKEFIELD G.F. Report AFML-TR, 66-397, 1966). Enfin, le document japonais P 106 2906 montre que des substrats de cuivre et d'acier peuvent être recouverts de titane à 850°C par passage d'un courant de $TiCl_4$ entraîné par un gaz vecteur chauffé préalablement à 950°C au contact de titane métallique. Toutefois ce type de procédé se limite à une simple métallisation d'un substrat métallique.

On a également décrit un procédé de dépôt d'une couche de dioxyde de titane (TiO_2) sur des récipients en verre. Ce procédé consiste à entraîner du tétrachlorure de titane par un courant d'air ou d'oxygène et à le faire réagir sur une paroi en verre porté entre 550° et 600°C (A.S. SANYAL J.MAKERJI : Glass Technology 26, 1985, 152-154). Toutefois, ce procédé, qui consiste à simplement déposer une couche lubrifiante de TiO_2 , ne fait en aucun cas intervenir dans la réaction le substrat en verre.

La présente invention concerne un procédé de revêtement à base d'un élément de type métallique possédant plusieurs valences d'un substrat en oxyde céramique sous forme mono ou multifilamentaire ou sous forme massive, par CVD réactive dans une enceinte étanche.

Ce procédé se caractérise en ce que l'on met en contact ledit substrat avec un mélange gazeux réactionnel comprenant de l'hydrogène et au moins un halogénure dudit

élément de type métallique à une température au moins égale à 500 °C, afin de provoquer la formation d'une couche superficielle constituée par des composés dont les éléments proviennent pour partie du substrat lui-même.

5

En d'autres termes, la présente invention consiste à faire réagir une phase gazeuse sous certaines conditions de température avec un substrat d'oxyde céramique, dont le résultat tend à la formation d'un revêtement à
10 base d'une part de l'élément de type métallique constitutif du composé de type métallique compris dans la phase gazeuse et d'autre part du substrat.

Avantageusement, en pratique :

15 - l'élément de type métallique est choisi dans le groupe constitué par les métaux de transition et les éléments semi-conducteurs ;

- l'élément de type métallique est constitué par le titane ;

20 - l'oxyde céramique revêtu est choisi dans le groupe constitué par la silice, l'alumine, la mullite, la magnésie, le zircon et les oxydes d'Yttrium ;

- le procédé de revêtement s'effectue en continu, le substrat sous forme mono ou multifilamentaire, mono-,
25 bi ou tridimensionnelle défilant à vitesse constante dans l'enceinte étanche, dans laquelle circule un courant gazeux constitué par un mélange d'hydrogène H₂ et d'halogénure de l'élément de type métallique à une température au moins égale à 500 °C ;

30 - l'enceinte étanche comporte également sous forme solide dispersée ledit élément de type métallique, ce dernier n'étant jamais au contact du substrat en oxyde céramique;

- le revêtement s'effectue de manière discontinue,
35 le substrat se présentant sous forme massive, l'enceinte

étanche comportant en outre sous forme solide dispersée ledit élément de type métallique, et le mélange gazeux réactionnel étant constitué par du chlorure d'hydrogène ;

- le chlorure d'Hydrogène est introduit dans l'en-
5 ceinte étanche sous pression réduite ;

- le mélange gazeux est introduit dans l'enceinte étanche à la pression atmosphérique, et est constitué de chlorure d'Hydrogène et d'Argon.

10 Si la température de l'enceinte est inférieure à 500°C, on a pu montrer que la cinétique de la réaction était très lente, voire nulle. En revanche, si cette température atteint ou dépasse 900°C, les qualités méca-
niques du substrat revêtu sont alors affectées.

15

L'invention concerne enfin les mèches de filaments et les structures mono, bi ou tridimensionnelles de mèches de filaments et des objets massifs d'oxydes céramiques revêtus de la sorte.

20

La manière dont l'invention peut être réalisée et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation qui suivent, donnés à titre indi-
catif mais non limitatif à l'appui des figures annexées.

25

La figure 1 est une vue schématique longitudinale d'une installation d'un réacteur adapté au traitement des mèches en oxyde céramique en continu, conformément à l'invention.

30 La figure 2 est une coupe des fibres obtenues conformément à la présente invention.

Le réacteur utilisé pour revêtir en continu des mèches en oxyde céramique conformément à la présente
35 invention, est d'un type similaire à celui décrit dans la demande de brevet n° 86 17157 du Demandeur.

Sur un support (1) en acier inoxydable, on pose deux blocs (2) et (3) de logement des poulies (4) et (5), détaillés à la figure 2. Ces blocs (2) et (3) également en acier inoxydable présentent une flasque (6) munie d'un joint Viton (7) pour permettre les opérations de chargement et de déchargement des mèches (10).

Les deux blocs (2) et (3) sont reliés entre eux par un tube cylindrique (8) en silice, raccordés par des manchons (11) et (12) munis de bagues d'étanchéité.

Chaque bloc (2,3) renferme une poulie (4,5) montée sur un axe horizontal (9) et entraîné par un moteur (13).

Entre les deux poulies motrices (4,5), on dévide une mèche (10) de filaments parallèles d'un oxyde céramique.

Il va de soi que l'enceinte de traitement (2,3,8) est étanche.

20 Comme déjà dit, le mode opératoire s'effectue de manière différente selon qu'on opère en continu ou discontinu. Il va être décrit maintenant plus en détail les différents modes opératoires.

25 EXEMPLE 1

L'exemple décrit ci-après concerne le revêtement de composés métalliques à base de titane sur un substrat en mullite, c'est à dire un silico-aluminate répondant à la formule générale $3 \text{ Al}_2\text{O}_3, 2 \text{ SiO}_2$.

Dans une enceinte fermée et étanche, on introduit une préforme, constituée d'un assemblage tridimensionnel de mèches de filaments silico-alumineux contenant 70% en poids d'alumine Al_2O_3 , 28% en poids de silice SiO_2 et

environ 2% en poids de B_2O_3 . L'enceinte est remplie de chlorure d'Hydrogène HCl à la pression de 270 hectopascals.

5 Cette enceinte contient du titane métallique sous forme de copeaux, et ce afin d'augmenter la surface réactive de ce dernier. On introduit ces copeaux en quantité suffisante pour atteindre un rapport atomique Ti/Cl voisin de 100.

10

L'enceinte est chauffée uniformément en volume et est portée à la température de 700 °C par tout moyen approprié, et notamment, par un four à résistances électriques ou un four à induction. Cette température est 15 maintenue pendant sept minutes.

Il est à noter que la préforme n'est pas en contact avec les copeaux de Titane, mais repose sur une structure portante en silice, qui finit d'ailleurs par se passiver.

20

L'action de HCl sur le Titane conduit à la formation d'une phase gazeuse complexe contenant outre de l'hydrogène H_2 résiduel, différents chlorures de Titane, notamment $TiCl_4$, $TiCl_3$ et $TiCl_2$, dont les proportions varient 25 en fonction de la température.

A l'issue du traitement, la préforme est uniformément revêtue d'un dépôt de couleur noire très adhérent.

30

Le même genre de revêtement peut être obtenu en utilisant un métal de transition choisi notamment parmi le Zirconium, le Hafnium, l'Yttrium, le Niobium le Vanadium et le Tantale, ou un élément semi-conducteur. Il en est de même si l'on choisit cet élément parmi n'importe

35 lequel des métaux de transition.

EXEMPLE 2

Dans une enceinte fermée et étanche, on introduit des substrats plans de silice optique. L'enceinte est
5 remplie de chlorure d'Hydrogène HCl à la pression de 270 hectopascals. Cette enceinte contient du Titane en copeaux en quantité suffisante pour atteindre un rapport atomique Ti/Cl égal à 100.

10 L'enceinte est portée à 600 °C pendant une heure.

A l'issue de ce traitement, les substrats sont revêtus d'un dépôt brun très adhérent difficilement rayable, ayant l'aspect d'un miroir.

15 **EXEMPLE 3**

On fait défiler à une vitesse constante de neuf mètres à l'heure une mèche de filaments parallèles sili-
co-alumineux (70% d'alumine, 28% de silice, et 2% en
20 poids de B₂O₃) constitué de 780 filaments individuels de 10 à 12 µm de diamètre et d'environ 200 Dtex. Cette mèche est commercialisée par la société 3M sous la marque déposée "NEXTEL 440".

25 Cette mèche est maintenue sous une légère tension mécanique positive afin d'assurer un bon étalement et d'éviter tout flottement relâché ou tout effet de vibration. Ce défilement s'effectue entre les deux poulies (4,5) du réacteur décrit. La mèche (10) est maintenue à
30 une température de 700 °C sur une zone voisine de vingt centimètres.

L'enceinte comporte également des copeaux de titane répartis dans le tube cylindrique (8); mais sans jamais
35 rentrer en contact avec les mèches qui défilent.

On introduit alors au moyen de l'orifice d'introduction (15) dans le réacteur un mélange gazeux constitué par du tétrachlorure de titane entraîné en sens inverse du défilement des mèches par un courant d'hydrogène 5 et ce, à la pression atmosphérique. Le TiCl_4 est maintenu à 25°C et le débit d'hydrogène est de l'ordre de neuf litres à l'heure. Le rapport volumique Hydrogène/Chlorure est alors égal à 59,6. Ce mélange gazeux est légèrement dilué par introduction d'argon, à cause de la pression de 10 vapeur saturante de TiCl_4 . Le réacteur présente également un orifice de sortie (16) du mélange gazeux ayant réagi.

On obtient une mèche dont tous les filaments sont revêtus de manière homogène, identifiable par la couleur 15 noirâtre prise par la mèche. Ce revêtement épouse parfaitement la forme initiale des filaments qui conservent toute leur souplesse.

L'épaisseur du revêtement est constante et voisine 20 de 0,1 micromètre.

Les caractéristiques mécaniques des filaments ainsi traités sont déterminés au moyen d'éprouvettes de 20 centimètres soumises à une traction. On détermine :

25 - la contrainte à la rupture : $\sigma = 1\,750\text{ MPa}$
 - le module d'Young : $E = 190\text{ GPa}$

A titre comparatif, les mêmes caractéristiques de la mèche avant traitement ont été déterminées :

30 - contrainte à la rupture : $\sigma = 2\,000\text{ MPa}$
 - Module d'Young : $E = 190\text{ GPa}$

On n'observe donc qu'une faible diminution des qualités mécaniques des fibres ainsi traités.

Il est à noter que le rapport tétrachlorure de titane/hydrogène, de même que la température des copeaux de titane et le débit d'hydrogène, et enfin la vitesse de défilement, sont choisis en fonction de l'épaisseur du revêtement désirée.

EXEMPLE 4

On répète l'exemple 3 précédent, sans introduire de copeaux de titane sous forme métallique dans le tube cylindrique (8).

On obtient des résultats comparables à ceux obtenus dans l'exemple 3, à la condition de chauffer l'enceinte à 900 °C, ce qui montre tout l'intérêt d'introduire du titane sous forme de copeaux, permettant notamment de limiter les dépenses en énergie, et d'autre part d'éviter un risque de détérioration des mèches à haute température.

20

La formation du revêtement s'effectue par réaction chimique entre la phase gazeuse et l'oxyde céramique. Le revêtement est aisément identifiable du fait de sa couleur noirâtre. Quelles que soient les conditions expérimentales et quelle que soit la nature chimique de l'oxyde céramique constitutif du substrat, le revêtement présente une structure multicouches, tel qu'on peut le voir sur la figure 2, représentant un filament élémentaire (20) revêtue en continu par le procédé conforme à l'invention. La couche la plus externe (21) est constituée d'une solution solide d'Oxygène dans le Titane. La composition de cette phase nommée TiO_x dépend à la fois des conditions expérimentales et de la nature chimique des oxydes céramiques. Dans tous les cas, x est compris entre 0,35 et 0,5. La couche interne (22) au contact du substrat (23) corres-

pond à un ou selon le cas à plusieurs composés intermédiaires à base de Titane et de l'élément ou des éléments préalablement combinés à l'Oxygène dans l'oxyde céramique, notamment Silicium, Aluminium, Magnésium, Zirconium, 5 Vanadium, Yttrium. Il s'ensuit de nombreux avantages. En effet, la couche externe (21), du fait de sa composition TiO_x , présente d'intéressantes propriétés d'accrochage, notamment avec l'Aluminium et le Titane.

10 Dans l'exemple représenté, le filament élémentaire (20) est constituée par de la mullite, de formule générale $3 Al_2O_3, 2 SiO_2$. La couche externe (21) est composée comme déjà dit de TiO_x , x étant compris entre 0,35 et 0,5, la couche interne est constituée d'une phase com-
15 plexe contenant du Titane, de l'Aluminium, du Silicium et une faible quantité d'Oxygène.

On montre que le Titane apporté par la phase gazeuse et l'Oxygène provenant du substrat diffusent en sens op-
20 posé le premier en direction de l'oxyde céramique constitutif du substrat et le deuxième en direction de la surface du revêtement. Il s'agit donc d'une diffusion croisée à travers la couche interne du revêtement au contact du substrat. En effet, la structure multicouche du revê-
25 tement, et le fait que son épaisseur croît linéairement en fonction de la racine carrée du temps de traitement, montre que la formation du revêtement est régie par un processus diffusionnel. De fait, la cinétique de la réaction étant lente et se ralentissant fortement d'elle-même
30 aux endroits du substrat où le dépôt s'est déjà formé, la phase gazeuse peut continuer à réagir sur les parties nues du substrat. Il s'ensuit donc un dépôt continu et régulier, et surtout dans le cas de traitement de structure bi- ou tridimensionnelle à base de mèches multifila-
35 mentaires, une pénétration du mélange gazeux réactionnel

à coeur, c'est-à-dire dans tous les filaments situés au coeur de la mèche. Comme par ailleurs, la réaction nécessite la participation de l'oxyde céramique, cette réaction est limitée à la surface du substrat. De plus, comme la formation du revêtement se fait à partir de l'oxyde céramique lui-même, l'adhérence entre ce revêtement et l'oxyde céramique de surface est excellente. En d'autres termes, il y a auto-régulation du dépôt de composé métallique sur l'oxyde céramique par passivation de ce dernier au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.

Dans le cas des mèches, dont les filaments individualisés d'oxydes céramiques comportent un revêtement multicouches, celles-ci se caractérisent en ce que ledit revêtement de chaque filament individuel est régulier, homogène et présente une épaisseur constante comprise entre 0,1 et 1 micromètre, ce qui constitue une épaisseur favorable, compte tenu du fait que le diamètre moyen des fibres d'oxydes céramiques est compris entre 10 et 20 micromètres, et eu égard à des propriétés d'adhérence et de protection chimique des fibres d'oxydes céramiques. En revanche, on a pu montrer que si ce revêtement présente une épaisseur excédant un micromètre, on observe alors une dégradation rapide des qualités mécaniques et une tendance des filaments à devenir cassants.

Le procédé conforme à l'invention peut être utilisé pour toute forme de substrat à base d'oxyde céramique, notamment à base d'alumine, de silice, de mullite, de zircon, de magnésie et d'oxyde d'yttrium.

Ainsi, le procédé conforme à l'invention permet-il d'obtenir des avantages que les procédés connus à ce jour ne permettaient pas d'obtenir. On peut citer :

- la formation d'un dépôt de caractère métallique, adhérent, continu et homogène, conducteur de l'électricité et de la chaleur et conservant la souplesse de la fibre ou mèche de base, sans affecter ses propriétés métalliques ;

- la possibilité d'obtenir des entités compatibles chimiquement avec de nombreux métaux, et pouvant donc servir d'interface entre renfort et matrice .

10 Les produits ainsi obtenus peuvent donc favorablement être utilisés par exemple dans le cadre des placages électrolytiques.

15 Les fibres obtenues conservent également la même souplesse que les fibres initiales. De la sorte, elles peuvent être utilisées dans toutes les applications des matériaux composites, par introduction dans une matrice appropriée. Ainsi leur domaine d'application couvre celui des oxydes céramiques proprement dits.

REVENDICATIONS

1/ Procédé de revêtement à base d'un élément de type
métallique possédant plusieurs valences possibles d'un
5 substrat en oxyde céramique sous forme mono ou multifila-
mentaire ou sous forme massive par CVD réactive dans une
enceinte étanche caractérisé en ce que l'on met en con-
tact ledit substrat avec un mélange gazeux réactionnel
comprenant de l'hydrogène et au moins un halogénure dudit
10 élément de type métallique à une température au moins
égale à 500 °C, afin de provoquer la formation d'une
couche superficielle constituée par des composés dont les
éléments proviennent pour partie du substrat lui-même.

15 2/ Procédé de revêtement selon la revendication 1,
caractérisé en ce que l'élément de type métallique est
choisi dans le groupe constitué par les métaux de
transition et les éléments semi-conducteurs .

20 3/ Procédé de revêtement selon l'une des revendica-
tions 1 et 2, caractérisé en ce que l'élément de type
métallique est constitué par le titane, et en ce que
l'oxyde céramique revêtu est choisi dans le groupe cons-
titué par la silice, l'alumine, la mullite, la magnésie,
25 la zircone et les oxydes d'Yttrium .

4/ Procédé de revêtement selon l'une des revendica-
tions 1 à 3, caractérisé en ce qu'il s'effectue en con-
tinu, le substrat se présentant sous forme mono ou multi-
30 filamentaire, mono-, bi ou tridimensionnelle défilant à
vitesse constante dans l'enceinte étanche, dans laquelle
circule un courant gazeux constitué par un mélange d'hy-
drogène H₂ et d'halogénure de l'élément de type métalli-
que à une température au moins égale à 500 °C .

35

5/ Procédé de revêtement selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'enceinte étanche comporte également sous forme solide dispersée ledit élément de type métallique, ce dernier n'étant jamais au contact du substrat en oxyde céramique.

6/ Procédé de revêtement selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il s'effectue de manière discontinue, le substrat se présentant sous forme massive, l'enceinte étanche comportant en outre ledit élément de type métallique sous forme solide dispersée, et en ce que le mélange gazeux réactionnel introduit dans l'enceinte est constitué par du chlorure d'hydrogène.

7/ Procédé de revêtement selon la revendication 6, caractérisé en ce que le chlorure d'Hydrogène est introduit dans l'enceinte sous pression réduite.

8/ Procédé de revêtement selon la revendication 6, caractérisé en ce que le mélange gazeux est introduit dans l'enceinte à la pression atmosphérique et est constitué par du chlorure d'Hydrogène et de l'Argon.

9/ Matériau en oxyde céramique revêtu d'un composé à base d'un élément de type métallique présentant plusieurs valences possibles obtenu par la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il présente au moins deux couches superposées, d'épaisseur constante, chacune d'entre elles étant constituée d'un composé à base dudit élément de type métallique et de l'un au moins des éléments entrant dans la composition de l'oxyde céramique, formant barrière de passivation.

10/ Matériau selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme filamentaire dont le revêtement à base d'un composé de type métallique est régulier, homogène, adhérent et présente une épaisseur constante comprise entre 0,1 et 1 micromètre.

DEPOSANT : CENTRE NATIONAL de la RECHERCHE SCIENTIFIQUE
(CNRS)

MANDATAIRE: Cabinet LAURENT

1/1

FIG. 1

